

CDN. US 4,001,184

発明の数 1 (全7頁)

1

2

## 発明の詳細な説明

### 3 カーボネート先駆体がホスゲンである特許證

特許請求の範囲第1項記載の方法。

CON. US 4,001,184

⑫ 特許公報 (B2) 昭60-11733

⑬ n. l. c. 1  
C 08 G 63/62  
⑭ 特許公報 (B2) 昭60-11733  
⑮ 特許出願公告  
⑯ 特許請求の範囲  
⑰ 特許請求の範囲第1項記載の方法

発明の数 1 (全7頁)

⑱ 発明の名称 分枝ポリカーボネートの製法

⑲ 特 願 昭51-35908

⑳ 公 開 昭51-129483

㉑ 出 願 昭51(1976)3月31日

㉒ 昭51(1976)11月11日

優先権主張 ㉓ 1975年3月31日 ㉔ 米国 (U.S.) ㉕ 563494

⑳ 発 明 者

ステイアソン・ウイリ 7 メリカ合衆国、インディアナ州、イヴアンズビル、マ  
7 ム・スコット リーランド・コウト691番

㉑ 出 願 人

セネラル・エレクトリ 7 メリカ合衆国、12305、ニューヨーク州、スケネクタデ  
ック・カンパニー イ、リバーロード、1番

㉒ 代 理 人

弁理士 生沼 徳二  
審 査 官 佐 藤 勉

㉓ 参 考 文 献

特公 昭44-17149 (JP, B1) 特公 昭47-23918 (JP, B1)

⑳ 特許請求の範囲

1 化学量論量の少なくとも20重量%のカーボネート先駆体と、2面フェノール及び少なくとも0.05%の多官能性芳香族化合物の混合物とを、水及びポリカーボネート用の溶媒とから成り少なくとも1.2モル%の重合触媒及び分子重調節剤とを含んだ媒質中で反応させると共にその間に伴ってpH範囲を約3.0〜約6.0に維持するに十分なアルカリ金属水酸化物を反応媒質に加え、次いでpHを少なくとも9.0に約12.0未満まで上昇させ10

8 触媒の量が1.2〜約3.0モル%である特許請求の範囲第1項記載の方法。  
9 pHを約3.0〜約6.0に維持する間が少なくとも0.5時間である特許請求の範囲第1項記載の方法。  
10 多官能性芳香族化合物の量が0.05〜約3.0モル%である特許請求の範囲第1項記載の方法。  
11 カーボネート先駆体がホスゲンである特許請求の範囲第1項記載の方法。  
12 2面フェノールがビスフェノールAである特許請求の範囲第1項記載の方法。

13 前記カーボネート先駆体の化学量論量の残量分をば反応させることから成り、ここに、前記多官能性芳香族化合物にはカルボキシル、カルボン酸、無水物及びハロホルミル又はこれ等の混合物から成る群より選ばれた官能基が少なくとも3個含まれている、熱酸化に対する抵抗が改善され勝れたプロモロームデインジ特性を持ったランダムに分枝し得る芳香族ポリカーボネートの調製法並びに新規な分枝率である特許請求の範囲第1項記載の方法。  
14 カーボネート先駆体がホスゲンである特許請求の範囲第1項記載の方法。  
15 先駆体例えばホスゲンを二面フェノール例えばビスフェノールAで成る群より選ばれた官能基が少なくとも3個含まれている、熱酸化に対する抵抗が改善され勝れたプロモロームデインジ特性を有するランダムに分枝した熱可塑性ポリカーボネートの調製法並びに新規な分枝率である特許請求の範囲第1項記載の方法。  
16 本発明は熱酸化抵抗が改善され勝れたプロモロームデインジ特性を有するランダムに分枝した熱可塑性ポリカーボネートの調製法並びに新規な分枝率である特許請求の範囲第1項記載の方法。  
17 カーボネートは良く知られた市販されている物質であつて、プラスチック工業界に広く受け入れられている。こうした重合体はカーボネート先駆体例えばホスゲンを二面フェノール例えばビスフェノールAで成る群より選ばれた官能基が少なくとも3個含まれている、熱酸化に対する抵抗が改善され勝れたプロモロームデインジ特性を有するランダムに分枝した熱可塑性ポリカーボネートの調製法並びに新規な分枝率である特許請求の範囲第1項記載の方法。  
18 本発明は熱酸化抵抗が改善され勝れたプロモロームデインジ特性を有するランダムに分枝した熱可塑性ポリカーボネートの調製法並びに新規な分枝率である特許請求の範囲第1項記載の方法。  
19 カーボネートは良く知られた市販されている物質であつて、プラスチック工業界に広く受け入れられている。こうした重合体はカーボネート先駆体例えばホスゲンを二面フェノール例えばビスフェノールAで成る群より選ばれた官能基が少なくとも3個含まれている、熱酸化に対する抵抗が改善され勝れたプロモロームデインジ特性を有するランダムに分枝した熱可塑性ポリカーボネートの調製法並びに新規な分枝率である特許請求の範囲第1項記載の方法。  
20 本発明は熱酸化抵抗が改善され勝れたプロモロームデインジ特性を有するランダムに分枝した熱可塑性ポリカーボネートの調製法並びに新規な分枝率である特許請求の範囲第1項記載の方法。  
21 カーボネートは良く知られた市販されている物質であつて、プラスチック工業界に広く受け入れられている。こうした重合体はカーボネート先駆体例えばホスゲンを二面フェノール例えばビスフェノールAで成る群より選ばれた官能基が少なくとも3個含まれている、熱酸化に対する抵抗が改善され勝れたプロモロームデインジ特性を有するランダムに分枝した熱可塑性ポリカーボネートの調製法並びに新規な分枝率である特許請求の範囲第1項記載の方法。  
22 本発明は熱酸化抵抗が改善され勝れたプロモロームデインジ特性を有するランダムに分枝した熱可塑性ポリカーボネートの調製法並びに新規な分枝率である特許請求の範囲第1項記載の方法。  
23 カーボネートは良く知られた市販されている物質であつて、プラスチック工業界に広く受け入れられている。こうした重合体はカーボネート先駆体例えばホスゲンを二面フェノール例えばビスフェノールAで成る群より選ばれた官能基が少なくとも3個含まれている、熱酸化に対する抵抗が改善され勝れたプロモロームデインジ特性を有するランダムに分枝した熱可塑性ポリカーボネートの調製法並びに新規な分枝率である特許請求の範囲第1項記載の方法。  
24 本発明は熱酸化抵抗が改善され勝れたプロモロームデインジ特性を有するランダムに分枝した熱可塑性ポリカーボネートの調製法並びに新規な分枝率である特許請求の範囲第1項記載の方法。  
25 カーボネートは良く知られた市販されている物質であつて、プラスチック工業界に広く受け入れられている。こうした重合体はカーボネート先駆体例えばホスゲンを二面フェノール例えばビスフェノールAで成る群より選ばれた官能基が少なくとも3個含まれている、熱酸化に対する抵抗が改善され勝れたプロモロームデインジ特性を有するランダムに分枝した熱可塑性ポリカーボネートの調製法並びに新規な分枝率である特許請求の範囲第1項記載の方法。

ン(以後“ビスフェノール-A”と呼ぶ)と反応させて二価フェノール誘導単位をカーボネート結合を介して互いに結合せしめて成る線状重合体を与えることで調製される。一般的に言つて、こうした重合体は紙膜に対して高い抵抗性を示し、高い引張強度、寸法安定性並びに他のいかなる熱可塑性材料をはるかに上回る衝撃強度を有する。

これ等ポリカーボネート類は溶融レオロジー挙動に於いて殆どどの熱可塑性重合体の例外をなす。殆どどの熱可塑性重合体は殆どあらゆる溶融処理条件にわたつて非ニュートン流動特性を示す。ニュートン流動は剪断速度と剪断力と正比例する液体系に起る種類の流動として定義される。線状ビスフェノール-Aポリカーボネートは通常の処理温度でニュートン流動を示し剪断速度は300/秒以下である。

融解熱可塑性重合体の他の2つの特性が成形に於いて重要であるが、これ等の特性は溶融弾性と溶融強度である。溶融弾性は融解物中に所蔵された弾性エネルギーが剪断応力による分子の変形や配向によつて回復する力である。溶融強度は溶融ストランドの頭端強さとして簡単に記すことができる。当のところは融解物の応力を支持する能力である。

これ等の特性は共に押出フローモルディング殊に押出フローモルディングによる製造にとつて重要である。非ニュートン流動特性はこうした重合体に溶融弾性と溶融強度とを付与しフローモルディング製造にこれ等の重合体を使用できるようにする傾向を示す。普通のフローモルディング操作では、融解熱可塑性物の中空管を約200~400℃の温度で下方に垂直に押し出す。次いで、金型がこのチューブを囲み、そしてチューブ内に空気が導入されてチューブを強制して金型の型に合わせる。チューブの長さ及びチューブを成す材料の量は成

のニュートン挙動は慣行の押出フローモルディング操作で大きな中空体を製造するにあたり並びにプロファイル押出法で種々の形物体を製造するにあつてこれ等樹脂の使用をきわめて限定する役割をなしていることが認められよう。

ランダムに分枝した熱可塑性ポリカーボネート二価フェノールとカーボネート先駆体との線状反応生成物によつて今まで容易にはもたらされなかつた物品を調製するのに使えるような明確かつ特定の特性を有している。ランダムに分枝した熱可塑性ポリカーボネートは2個より多くの官能基を含んだ多官能化合物を2価フェノールとカーボネート先駆体に反応させて調製される。

2価フェノールとハロゲン化カルボニルとの間のポリカーボネート形成反応に3官能性添加物を加えることに關する米国特許第295026号及び同第3030335号によつて例示されるように従来技術でのいくつかの開示にあつては、もし初期の重合反応の直後の結果として架橋生成物が生じないなら、2価フェノール、3官能化合物及びハロゲン化カルボニルからの最終反応生成物は熱硬化性生成物とならうと教示している。

米国特許第3094508号で例示されているように2価フェノールのポリカーボネートに3官能性化合物を導入する他の試みが従来成されている。この試みは、ケルヒ即ち不溶不融生成物の形成を避けるのに必要と思われる温度範囲28~34℃というような非常に限定された工程条件下に於いて融点が300℃を超える極めて高分子量(即ち、200000以上)重合体の調製に限定されている。こうした極めて高分子量で高い融点をした重合体が成形樹脂として商業的重要性を殆ど持たないといった事實は別としても、これ等の調製にはやつかいでかつ費用のかさむ注意深く制御された工程条件を必要としている。更に、例えば米国特許第316606号に開示されているように、非ニュートン溶融特性を示すポリカーボネート樹脂を提供すべく他の試みが成されている。しかるに、そこに開示されたポリカーボネートは異なる還元粘度値を持つ二種以上のポリカーボネート樹脂の物理的配合物から成つてゐる。その上、こうしたポリカーボネートレゾンの製造にあつて該特許に開示されている個々のポリカーボネート成分は2官能性反応体から完全に製造される。

5

本発明によれば、大いに能率の高い一段階工程によってランダムに分枝したポリカーボネートを調製する方法が提供される。又、生成する分枝ポリカーボネートは非ニュートン融解流動、溶融弾性及び溶融強度の特性と並んで熱酸化に対する抵抗及びフローモールドイング特性が改善され勝れている。

本発明方法は、化学量論量の少なくとも20重量%のカーボネート先駆体を、水及びポリカーボネートに対する溶媒とよりなり少なくとも1.2モル%の重合触媒及び分子重調節剤を含んだ媒質内に、2価フェノール及び少なくとも0.05モル%の多官能性芳香族化合物の混合物と反応させると共にその間に伴ってpH範囲を約3.0~6.0に維持するに十分な量のアルカリ金属化合物を反応媒質に加え、次いでpHを少なくとも約9.0しかし約12未満まで上昇させるに十分なアルカリ金属化合物を加えると共に化学量論量の残りの量のカーボネート先駆体を反応させることから成り、ここに前記多官能性芳香族化合物はカルボキシル、カルボン酸無水物及びビハロホルミル又はこれ等の混合物から成る群から選ばれる少なくとも3個の官能基を含んでいる。

2価フェノール及びカーボネート先駆体に反応されて本発明のランダムに分枝した熱可塑性ポリカーボネートを与える多官能性芳香族化合物の量は、使用量が既に定製した如き真の熱可塑性物質であるランダム分枝ポリカーボネートを生成するような量でなければならぬという程度に於ける臨界的要因である。もし2価フェノールの全モル数に基づいて0.05%より少ない量で用いられると、得られる重合体は本発明の所望な非ニュートン融解特性を示さないこととなる。好ましくは、2価フェノールの全モル数に基づき0.05~約3.0より特定の0.05~1.0モル%の多官能性芳香族化合物を使用するのが望ましい。

多官能性芳香族化合物はカルボキシル、カルボン酸無水物、ハロホルミル又はこれ等の混合物である官能基を少なくとも3個含んでいる。本発明の実施に使用できるこれ等の多官能性芳香族化合物には、無水トリメリト酸、トリメリト酸、トリメチルトリクロライド、4-クロロホルムミルタル酸無水物、ビロメリト酸、ビロメリト酸二無水物、メリト酸、無水メリト酸、トリメジソ酸、

6

ベンゾフエノントラカルボン酸、ベンゾフエノントラカルボン酸無水物等が含まれる。好ましい多官能性芳香族化合物は無水トリメリト酸、トリメリト酸又はこれ等のハロホルミル誘導体である。

本発明の実施に使用できる2価フェノールはビスフェノール類例えばビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロパン、4,4-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ヘフタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジクロロフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジプロモフェニル)プロパン等、2価フェノールエーテル類例えばビス(4-ヒドロキシフェニル)エーテル、ビス(3,5-ジクロロ-4-ヒドロキシフェニル)エーテル等、ジヒドロキシジフェニル類例えばp,p'-ジヒドロキシジフェニル、3,3'-ジクロロ-4,4'-ジヒドロキシジフェニル等、ジヒドロキシアリールスルホン類例えばビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)スルホン等、ジヒドロキシベンゼン類、フェノール、ハイドロキノ、ハロ及びアルキル置換ジヒドロキシベンゼン類例えば1,4-ジヒドロキシ-2,5-ジクロロベンゼン、1,4-ジヒドロキシ-3-メチルベンゼン等、及びジヒドロキシジフェニルスルホン類例えばビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(3,5-ジプロモ-4-ヒドロキシフェニル)スルホン等である。別の種々の2価フェノールも又使用でき米国特許第299835号、同第3028365号及び同第3153008号に開示されている。本発明のポリカーボネート重合体の調製に使用するのにホモポリマーよりもポリカーボネート共重合体又はイソターポリマーがむしろ望まれる場合にあつては、2種以上の異種の2価フェノール類又は2価フェノールとグリコール、又は酸又はヒドロキシ末端ポリエステル、又は二塩基の酸又はヒドロキシ末端ポリエステル、又は二塩基の酸と共重合体を使用できることは勿論である。好ましい2価フェノールはビスフェノール-Aである。

本発明の実施に使用するカーボネート先駆体は、ハロゲン化カルボニル又はハロホーメートのいず

8

本説明の方法を実施するのにあたり使用できる分子量調節剤には1価フエノール例えばフエノール、クロマソール、ピーターズフエノール、プーロモフエノール、第1及び第2アミン等がある。フエノールを分子量調節剤として使用するのが好ましい。

本発明に使用する熱媒の量は2箇フエノールのモル数に基つき、たとへば2モル%でなければならぬ。2箇フエノールのモル数に基つき、1.2モル%未満の量が使用されると、得られる重合体は所望な熱安定性又は最高な非ニュートン融解特性を示さない。更に、2箇フエノールのモル数に基

本発明の別な重要とされる面は、

本発明の実施にあつては、このpH法条件を多様に変動できる。

本發明の実施に使用されるアルカリ金属水酸化物はアルカリ及びアルカリ土類から成る群より選ばれるアルカリ金属水酸化物の任意のものであつてよい。詳しくは、これ等には水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム、水酸化カル

ンウム、及び水酸化マグネシウムが含まれる。

本発明に従つてカーボネート先駆体、2価フェノール及び多官能性芳香族化合物の間に成される反応は形成されるランダム分枝熱可塑性ポリカーボネートに対して溶媒である有機溶媒の存在下で行われ、この溶媒は重合反応に加わらないといった意味で不活性であり、水とは本質上非混和性であり形成ポリマーに悪影響を及ぼさない。適当な有機溶媒の例にはメチレンクロライド、エチレンクロライド及びクロロベンゼンがある。他の適当なポリカーボネート樹脂溶解物は当業者に容易に思いつく。

本発明の方法は周囲温度乃至約40°Cの温度で行つてよい。しかし、本発明方法は温度に依存しないから本発明の範囲内でもっと高い温度も使用できる。

本発明の実施に於いては、ランダム分枝熱可塑性芳香族ポリカーボネート組成物の調製にここで使われる方法は、水及びポリカーボネート用溶媒とから成り少なくとも1.2モル%の重合触媒、分子量調節剤及び数ポリカーボネート用溶媒を含んだ媒質中にて、化学量論量の少なくとも20重量%のカーボネート先駆体と2価フェノール及び少なくとも0.05モル%の多官能性芳香族化合物との混合物とを反応させ、その間にこれに伴つて約3.0-25重量%のpH範囲を維持するに十分なアルカリ金属水酸化物を反応媒質に加え、それからpHを少なくとも約9.0で約12.0未満にまで上昇するに十分なアルカリ金属水酸化物を加えこの間化学量論量の残量のカーボネート先駆体を反応させることから成つてゐる。

本発明の新規なランダム分枝熱可塑性芳香族ポリカーボネート組成物は2価フェノール、カーボネート先駆体、及びカルボキシル、カルボン酸無水物、及びハロホルミル又はこれ等の混合物から成る群から選ばれる官能基を少なくとも3個含んだ多官能性芳香族化合物から成る。

又、本組成物中には他の成分例えば充填剤、離型剤、顔料、安定剤、核形成剤、炭遅延剤添加物、他の重合体等をこれ等が慣用されている目的に適った使用量にて含むことも本発明の特徴に入るものと考えられる。

以下に実施例を示し本発明の原理と実施を当業者により明確に例証する。特記なき限り、部は重量部である。

実施例 1

攪拌器、還流コンデンサ、ホスゲン入口管、苛性添加管及びpH電極の備つた反応器に、蒸留水420部、ビスフェノール-A228部、トリエチルアミン1.8部、無水トリメチル酸1.4部、フェノール3.2部及びメチレンクロリド930部を投入する。ホスゲンを約1.9部/分の速度で約20分間、約4.4部/分の速度で約17分間そして約2.5部/分で約20分間で添加する。ホスゲン添加の間pHを最初の20分間約4.0〜約6.0に維持し、次いでホスゲン添加の残りの時間にわたリpHを10.5〜11.5に上げて約11.5に維持する。pHは水酸化ナトリウムの水溶液（約25重量%）の添加で制御される。ホスゲンとビスフェノール-Aの反応はホスゲンの吹取り及び遊離モノマーの除去によつて決定される時点で完了する。

メチレンクロリド中のポリカーボネート溶液は水性相から分離され、洗浄されそして水蒸気析出により回収される。

こうして回収されたポリカーボネートは溶媒としてのジオキサン中30°Cで測定して固有粘度（以後1Vとする）0.645dl/gを有する。重量平均分子量は51600であり数平均分子量は14700である。多分散指数はエチレンジクロライド溶液中でゲル浸透クロマトグラフ（Gel Permeation Chromatography）により測定され、重量平均分子数対数平均分子量（ $M_w/M_n$ ）比であり、そして測定値は3.2である。

インストロン溶解レオロジー（Instron Mel Rheology）の300°Cでの測定によれば該重合体は剪断速度15/秒で約30000ポイズそして150/秒で17000ポイズの溶解粘度を持つていた。このことは、非ニュートン流動挙動及びび溶解強度を例証している。

実施例 2

実施例1に記載した如き反応器に蒸留水570部、ビスフェノール-A228部、トリエチルアミン1.5部、トリメチル酸1.37部、フェノール3.2部及びメチレンクロリド930部を投入する。ホスゲンを2.8部/分の速度で約38分加える。ホスゲン添加の間、pHを約10分6.0に維持し、9〜10.5に上げて10分ここに維持し、それから約11.4に上げて約8分ここに維持する。pHは水酸化ナトリウ

11

12

水溶液 (50重量%) の添加により制御する。反応の終了は実施例 1 の如くして決定し、そして重合体を実施例 1 に明示した方法で回収する。

回収したポリカーボネートは実施例 1 で明示した方法で割って 0.629dl/g の I.V. を有する。見掛け粘度 (M.V.) は ASTM D-1238、条件 0 と類似の修正融解指数装置で割ったところ 27000 ポイズである。

### 実施例 3

フェノールを 3.2 部の代りに 1.2 部使用する以外は実施例 1 を繰返す。又、ビスフェノール A の濃度に基づく触媒のモル濃度は表 1 に明示されておりである。こうして調製される重合体の I.V. は表 1 に示される。

表

1

触媒濃度 (モル%)	I.V. (dl/g)
1.0	0.54
1.25	0.57
1.5	0.70
1.7	0.68
1.8	0.68
2.0	0.63
2.5	0.52
5.0	0.44

表 1 からわかるように、触媒濃度が約 1.5~2.0 モル% のとき、I.V. によって示されるように最も一様にして高い分子量の重合体が生ずる。

### 実施例 4

無水トリメチル酸の代りに無水 4-クロロカルミルタル酸 1.4 部を使う他は実施例 1 を繰返す。生ずる重合体の I.V. は 0.62dl/g であり M.V. は 21000 ポイズである。

### 実施例 5

無水トリメチル酸の代りにメチル酸三無水物 1.4 部を使う以外は実施例 1 を繰返す。生ずる重合体の I.V. は 0.61dl/g である。

### 実施例 6

pH を約 3.0~6.0 に 3 分維持し次いで 10.5~11.5 に上げてここで約 35 分維持する以外は実施例 1 を繰返す。

重合体の I.V. は 0.57dl/g でありそして M.V. は 5800 ポイズである。又、有機相が乳化する傾向があるためホスゲン処理後反応系から重合体を回収

するが難しい。

### 実施例 7

無水トリメチル酸を 1.4 部の代りに 4.2 部使用する以外は実施例 1 を繰返す。又、pH はホスゲンの添加を通して約 9.0~約 10.5 に維持する。約 30 分後、反応系は濃厚になり破壊不可能な乳化物と成る。当業者は周知の技術を使って該エマルジョンから高分子量質のポリカーボネートを回収するのは不可能である。

実施例 6 及び 7 から、本発明の pH 順序に従わないと、良質の高分子重量分枝重合体は得られない。

### 実施例 8

フェノールを 3.2 部の代りに 3.0 部使う以外は実施例 1 を繰返す。

こうして得られた重合体を実施例 1 のようにして試験して I.V.、M.V. を測定し、数ポリマーから 600F で成形された 0.125 インチ厚の成形部品について標準黄色ガードナ指数試験 (Standard Yellowness Gardner Index: Test) により測定される黄色指数 (Yellowness Index (Y.I.)) を測定する。結果を表 2 に示めす。

### 実施例 9

無水トリメチル酸 1.4 部の代りに 4、4-ビス (4-ヒドロキシフェニル) ベンタン酸を使う以外は実施例 1 を繰返す。又、フェノールを 3.2 部の代りに 2.8 部使う。

こうして得られた重合体を上述のようにして試験し、その I.V.、M.V. 及び Y.I. を表 2 に示めす。

### 実施例 10

無水トリメチル酸 1.4 部の代りに 1、3、5-ベンツトリカルボン酸 1.4 部を使う以外は実施例 1 を繰返す。又、フェノールは 3.2 部の代りに 2.8 部使用する。

こうして得られた重合体を上述のようにして試験し、その I.V.、M.V. 及び Y.I. を表 2 に示めす。

表 2

試料	I.V. (dl/g)	M.V. (ポイズ)	Y.I.
8	0.62	2,2100	4.4
9	0.63	2,3300	7.7
10	0.69	2,7500	6.4

表 2 からわかるように、完全にあるいは部分的に脂肪族である他の分枝剤と対比されるように、

13

本発明の芳香族分枝剤を使うと、低い黄色指数で示されるように得られるポリカーボネートの熱安定性がより良好となる。  
特許請求の範囲に定義される本発明の意図する

14

全範囲内に含まれる変更を上記の本発明の特定の具体例に成しうることは勿論当業者に自明のはずである。